

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005年6月23日 (23.06.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/056614 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C08F 6/14, C08L 27/12, C08J 3/12

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/018375

(22) 国際出願日: 2004年12月9日 (09.12.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2003-410486 2003年12月9日 (09.12.2003) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番1号 梅田センタービル Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 津田暢彦 (TSUDA, Nobuhiko) [JP/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内 Osaka (JP). 澤内千絵 (SAWAUCHI, Chie) [JP/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内 Osaka (JP). 澤田又彦 (SAWADA, Yasuhiko) [JP/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内 Osaka (JP). 清水哲男 (SHIMIZU, Tetsuo) [JP/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 安富康男, 外 (YASUTOMI, Yasuo et al.); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目4番20号 中央ビル Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ヨーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 國際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: WATER BASE DISPERSION OF FLUORINATED POLYMER AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 含フッ素重合体水性分散体及びその製造方法

(57) Abstract: A water base dispersion of fluorinated polymer whose viscosity increase upon temperature rise is slight and wherein the concentration of fluorinated anionic surfactant is low; and a process for producing the water base dispersion of fluorinated polymer. There is provided a water base dispersion of fluorinated polymer having fluorinated polymer particles dispersed in a water base medium in the presence of a nonionic surfactant, characterized in that when a measurement supernatant obtained by centrifugation of the water base dispersion of fluorinated polymer at 25°C and at 5000 rpm is subjected to high performance liquid chromatography (HPLC) performed at a flow rate of 1.0 ml/min and at a column temperature of 40°C with the use of a 60/40 vol% mixture of acetonitrile/0.05 M phosphate aqueous solution as a developer and detection with a wavelength of absorption capable of identification of the above nonionic surfactant, the ratio of area under detection curve with retention time of less than 16 min (A<sup>1</sup>) to total area under detection curve (A<sup>0</sup>), A<sup>1</sup>/A<sup>0</sup>, is 0.4 or greater, the measurement supernatant being one wherein the concentration of fluorinated anionic surfactant is 100 ppm or less.

(57) 要約: 本発明の目的は、温度上昇時の粘度増加が少なく含フッ素アニオン界面活性剤濃度が低い含フッ素重合体水性分散体、及び、上記含フッ素重合体水性分散体の製造方法を提供することにある。本発明は、含フッ素重合体からなる粒子が水性媒体中にノニオン界面活性剤の存在下に分散している含フッ素重合体水性分散体であつて、上記含フッ素重合体水性分散体を25°C、5000 rpmの条件下に遠心分離することにより得られる測定用上清は、流速1.0 ml/分、カラム温度40°Cの条件下に展開液としてアセトニトリル/0.05 Mリン酸水溶液(60/40容量%)を用いて高速液体クロマトグラフィー[HPLC]を行い上記ノニオン界面活性剤を特定し得る吸収の波長にて検出したとき、検出線下の総面積(A<sup>0</sup>)と、リテンションタイム16分未満における検出線下の面積(A<sup>1</sup>)との比(A<sup>1</sup>/A<sup>0</sup>)が0.4以上であり、上記測定用上清は、含フッ素アニオン界面活性剤が100 ppm以下であるものであることを特徴とする含フッ素重合体水性分散体である。

A1

WO 2005/056614 A1

## 明 細 書

## 含フッ素重合体水性分散体及びその製造方法

## 技術分野

[0001] 本発明は、含フッ素重合体水性分散体、含フッ素重合体水性分散体の製造方法、含フッ素重合体粉末及び含フッ素重合体成形体に関する。

## 背景技術

[0002] 含フッ素重合体水性分散体に関し、濃縮用ノニオン界面活性剤及び安定化用ノニオン界面活性剤を添加することからなるポリテトラフルオロエチレン[PTFE]水性分散体の相分離濃縮を繰り返し行うことにより含フッ素アニオン界面活性剤量を低減する技術が開示されている(例えば、特許文献1参照。)。

[0003] 含フッ素アニオン界面活性剤濃度を低減化する方法としては、また、限外濾過濃縮を行う方法、陰イオン交換体との接触による濃縮を行う方法等が提案されている(例えば、特許文献2及び特許文献3参照。)。

[0004] これら的方法により得られる含フッ素重合体水性分散体は、しかしながら、粘度-温度依存性が高く、例えば、含浸する際、含浸加工性が低下し、コーティングの密着強度が低下する等の問題があった。

[0005] 常温下で粘度が低い含フッ素重合体水性分散体として、 $RO(CH_2CH_2O)_nH$ (式中、Rは、炭素数8ー18の飽和若しくは不飽和の脂肪族炭化水素基、nは5ー18を表す。)で表され、酸化エチレン含量が65ー70重量%のポリオキシエチレンアルキルエーテルを界面活性剤として含有するものが提案されている(例えば、特許文献4参照。)。

[0006] この含フッ素重合体水性分散体について、しかしながら、含フッ素アニオン乳化剤の濃度が低い場合についての記載はなく、温度上昇に伴う高粘度化が抑制されることは示されていない。

[0007] 常温下で粘度が低い含フッ素重合体水性分散体として、 $R-Ph-O-(CH_2CH_2O)_nCH_2CH_2SO_3M$ (式中、Phは、フェニレン基、Rは、炭素数8ー12のアルキル基、nは1ー6、MはNa、K、 $NH_3^+$ を表す。)で表されるアニオン乳化剤を添加し、機械的安

定性を向上させたものが開示されている(例えば、特許文献5参照)。

[0008] この公報には、しかしながら、上記乳化剤以外の含フッ素アニオン界面活性剤を除去し低濃度にする記載はなく、また、含フッ素アニオン界面活性剤を低減した含フッ素重合体水性分散体についてノニオン界面活性剤の添加により機械的安定性が向上した含フッ素重合体水性分散体の記載はない。

特許文献1:米国特許第3301807号明細書

特許文献2:特公平2-34971号公報(請求項1、第1表)

特許文献3:特表2002-532583号公報(請求項1)

特許文献4:特許第3346090号公報(請求項1)

特許文献5:特開平8-20699号公報

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、上述の現状に鑑み、温度上昇時の粘度増加が少なく含フッ素アニオン界面活性剤濃度が低い含フッ素重合体水性分散体、及び、上記含フッ素重合体水性分散体の製造方法を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0010] 本発明は、含フッ素重合体からなる粒子が水性媒体中にノニオン界面活性剤の存在下に分散している含フッ素重合体水性分散体であって、上記含フッ素重合体水性分散体を25°C、1677Gの重力加速度下に30分間遠心分離することにより得られる測定用上清は、流速1.0ml/分、カラム温度40°Cの条件下に展開液としてアセトニトリル/0.05Mリン酸水溶液(60/40容量%)を用いて高速液体クロマトグラフィー[HPLC]を行い上記ノニオン界面活性剤を特定し得る吸収の波長にて検出したとき、検出線下の総面積(A<sup>0</sup>)と、リテンションタイム16分未満における検出線下の面積(A<sup>1</sup>)との比(A<sup>1</sup>/A<sup>0</sup>)が0.4以上であり、上記測定用上清は、含フッ素アニオン界面活性剤が100ppm以下であるものであることを特徴とする含フッ素重合体水性分散体である。

[0011] 本発明は、ノニオン界面活性剤(A)を含有する処理前含フッ素重合体水性分散液にノニオン界面活性剤(B)を添加することによる上記含フッ素重合体水性分散体の

製造方法であって、上記処理前含フッ素重合体水性分散液を25°C、1677Gの重力加速度下に30分間遠心分離することにより得られる測定用上清は、含フッ素アニオニ界面活性剤が100ppm以下であるものであり、上記ノニオン界面活性剤(A)は、HLBが12～14であり、上記ノニオン界面活性剤(B)は、HLBが13～15であることを特徴とする含フッ素重合体水性分散体の製造方法である。

- [0012] 本発明は、上記含フッ素重合体水性分散体から得られる湿潤粉末を乾燥することにより得られることを特徴とする含フッ素重合体粉末である。
- [0013] 本発明は、上記含フッ素重合体水性分散体又は上記含フッ素重合体粉末を用いて成形加工を行うことにより得られることを特徴とする含フッ素重合体成形体である。  
以下に本発明を詳細に説明する。
- [0014] 本発明の含フッ素重合体水性分散体は、含フッ素重合体からなる粒子が水性媒体中にノニオン界面活性剤の存在下に分散しているものである。
- [0015] 上記含フッ素重合体は、炭素原子に結合しているフッ素原子を有している重合体である。  
本発明において、上記含フッ素重合体は、含フッ素単量体の1種又は2種以上を重合することにより得られるものであるが、含フッ素重合体としての基本的な性能を損なわない範囲で、上記フッ素非含有単量体をも共重合させて得られるものであってよい。
- [0016] 上記含フッ素単量体としては、特に限定されず、例えば、フルオロオレフィン、環式のフッ素化された単量体、フッ素化アルキルビニルエーテル等が挙げられる。
- [0017] 上記フルオロオレフィンとしては、例えば、テトラフルオロエチレン[TFE]、クロロトリフルオロエチレン[CTFE]、ヘキサフルオロプロピレン[HFP]、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン[VDF]、トリフルオロエチレン、ヘキサフルオロイソブチレン、パーフルオロブチルエチレン等が挙げられる。
- [0018] 上記環式のフッ素化された単量体としては、パーフルオロ-2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール[PDD]、パーフルオロ-2-メチレン-4-メチル-1,3-ジオキソラン[PM-D]等が挙げられる。
- [0019] 上記フッ素化アルキルビニルエーテルとしては、例えば、式 $CZ_2^1 = CZ_2^2 OR^1$ 又は $CZ_2^1$

$\frac{1}{2} = CZ^2OR^2OR^1$  [Z<sup>1</sup>は、同一若しくは異なって、H又はFであり、Z<sup>2</sup>は、H又はFであり、R<sup>1</sup>は、水素原子の一部又は全てがフッ素原子で置換されている炭素数1～8のアルキル基であり、R<sup>2</sup>は、水素原子の一部又は全てがフッ素原子で置換されている炭素数1～8のアルキレン基である。]で表されるものが挙げられる。

上記フッ素アルキルビニルエーテルとしては、例えば、パーフルオロ(メチルビニルエーテル) [PMVE]、パーフルオロ(エチルビニルエーテル) [PEVE]、パーフルオロ(プロピルビニルエーテル) [PPVE] 等が好ましい。

[0020] 上記フッ素非含有单量体としては、上記含フッ素单量体と共に重合性を有するものであれば特に限定されず、例えば炭化水素系单量体等が挙げられる。上記炭化水素性单量体は、フッ素以外のハロゲン原子、酸素、窒素等の元素、各種置換基等を有するものであってもよい。

[0021] 上記炭化水素系单量体としては、例えば、アルケン類、アルキルビニルエーテル類、ビニルエステル類、アルキルアリルエーテル類、アルキルアリルエステル類等が挙げられる。

[0022] 上記含フッ素重合体としては特に限定されないが、例えば、非溶融加工性含フッ素重合体、溶融加工性含フッ素重合体、エラストマ一性共重合体等が挙げられる。

[0023] 上記非溶融加工性含フッ素重合体としては、例えば、テトラフルオロエチレン単独重合体[PTFE]、変性ポリテトラフルオロエチレン[変性PTFE]等のテトラフルオロエチレン[TFE]重合体が挙げられる。

本明細書において、上記「変性PTFE」とは、TFEと、TFE以外の微量单量体との共重合体であって、非溶融加工性であるものを意味する。

上記微量单量体としては、例えば、上述したフルオロオレフィン、フッ素化(アルキルビニルエーテル)、環式のフッ素化された单量体、パーフルオロ(アルキルエチレン)等が挙げられる。上記微量单量体としては、CTFE、PPVE、HFP等が好ましい。

変性PTFEにおいて、上記微量单量体に由来する微量单量体単位の全单量体単位に占める含有率は、通常0.001～2モル%の範囲である。

[0024] 本明細書において、上記微量单量体単位等の「单量体単位」は、含フッ素重合体の分子構造上的一部分であって、対応する单量体に由来する部分を意味する。例えば

、TFE単位は、含フッ素重合体の分子構造上的一部分であって、TFEに由来する部分であり、 $-(CF_2-CF_2)-$ で表される。上記「全単量体単位」は、含フッ素重合体の分子構造上、単量体に由来する部分の全てである。本明細書において、「全単量体単位に占める微量単量体単位の含有率(モル%)」とは、上記「全単量体単位」が由来する単量体、即ち、含フッ素重合体を構成することとなった単量体全量に占める、上記微量単量体単位が由来する微量単量体のモル分率(モル%)を意味する。

- [0025] 上記溶融加工性含フッ素重合体としては、CTFE/TFE共重合体、エチレン/TFE共重合体[ETFE]、TFE/HFP共重合体[FEPE]、TFE/PPVE共重合体[PFA]、TFE/パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)共重合体[PFA、MFA等]等のTFE重合体等が挙げられる。
- [0026] 上記エラストマ一性共重合体としては、TFE/プロピレン共重合体、HFP/エチレン/TFE共重合体、VDF/TFE/HFP共重合体等のTFE重合体;HFP/エチレン共重合体、PVDF、VDF/HFP共重合体、HFP/エチレン共重合体等が挙げられる。
- [0027] 上記含フッ素重合体としては、耐熱性等に優れる点で、TFE重合体が好ましい。また、耐熱性、電気特性等に優れる点で、パーフルオロ重合体も好ましく、PTFE、変性PTFEである非溶融加工性含フッ素重合体がより好ましい。
- [0028] 上記含フッ素重合体の数平均分子量は特に限定されない。  
上記数平均分子量は、非溶融加工性含フッ素重合体の場合、標準比重[SSG]換算で、約200～約2000万に調整することができ、溶融加工性含フッ素重合体及びエラストマ一性共重合体の場合、溶剤可溶のものはゲルパーミエーションクロマトグラフィー[GPC]によるポリスチレン換算で、溶剤不溶のものは、メルトフローレート値からの換算で、通常、2000～1000000、好ましくは5000～750000、より好ましくは10000～500000に調整することができる。
- [0029] 上記「含フッ素重合体からなる粒子」としては、特に限定されないが、成形加工性の点で、構成する含フッ素重合体の共重合体組成及び/又は分子量が粒子のコア部とシェル部との間で異なるコア/シェル構造からなる粒子が好ましい。上記コア/シェル構造は、コア部とシェル部との境界が明確であるものであってもよいし、各部を構

成する含フッ素重合体が各部の境界付近で濃度勾配を有するものであってもよいし、また、シェル部が一層であるものであってもよいし、二層以上であるものであってもよい。

[0030] 上記含フッ素重合体からなる粒子の平均一次粒子径は、特に限定されない。

上記「平均一次粒子径」とは、重合反応後、希釈、濃縮等の操作を行ってない重合上がりの含フッ素重合体水性分散液における含フッ素重合体粒子の平均粒径を意味し、上記含フッ素重合体では50～500nmであることが好ましい。

本明細書において、上記平均一次粒子径は、一定の含フッ素重合体固形分にした重合上がりの含フッ素重合体水性分散液について、単位長さに対する550nmの投射光の透過率と電子顕微鏡写真から算出した平均粒子径との検量線を作成し、測定対象である含フッ素重合体水性分散液について、上記透過率を測定し、上記検量線を基に間接的に求められる値である。

[0031] 上記水性媒体は、水を含む液体であれば特に限定されず、水に加え、例えば、アルコール、エーテル、ケトン、パラフィンワックス等のフッ素非含有有機溶媒及び／又はフッ素含有有機溶媒をも含むものであってもよい。

[0032] 本発明の含フッ素重合体水性分散体において、含フッ素アニオン界面活性剤は、特に限定されず、公知の含フッ素アニオン界面活性剤を使用することができる。

上記含フッ素アニオン界面活性剤としては、含フッ素カルボン酸化合物及び／又は含フッ素スルホン酸化合物等からなるものが好ましく、パーフルオロカルボン酸化合物及び／又はパーフルオロスルホン酸化合物等からなるものがより好ましく、炭素数6～12のパーフルオロカルボン酸化合物及び／又は炭素数6～12のパーフルオロスルホン酸化合物等からなるものが更に好ましく、炭素数6～12のパーフルオロカルボン酸化合物からなるものが特に好ましい。

[0033] 上記含フッ素アニオン界面活性剤としては、例えば、下記一般式(1)で表されるパーフルオロカルボン酸(I)、下記一般式(2)で表される $\omega$ -Hパーフルオロカルボン酸(I)、下記一般式(3)で表されるパーフルオロポリエーテルカルボン酸(III)、下記一般式(4)で表されるパーフルオロアルキルアルキレンカルボン酸(IV)、下記一般式(5)で表されるパーフルオロアルコキシフルオロカルボン酸(V)、下記一般式(6)で表さ

れるパーフルオロアルキルスルホン酸(VI)、及び／又は、下記一般式(7)で表されるパーフルオロアルキルアルキレンスルホン酸(VII)からなるものが挙げられる。

上記含フッ素アニオン界面活性剤は、上記(I)～(VII)の化合物の1種又は2種以上からなるものであってもよいし、また、上記(I)～(VII)の各化合物は、それぞれ1種又は2種以上からなるものであってもよい。

[0034] 上記パーフルオロカルボン酸(I)は、下記一般式(1)



(式中、n1は、3～6の整数であり、Mは、H、NH<sub>4</sub>又はアルカリ金属元素である。)で表されるものである。

上記一般式(1)において、上記Mは、得られる含フッ素重合体水性分散体を加工する際、含フッ素重合体からなる粒子中に残存しにくいという点で、NH<sub>4</sub>であることが好みしい。

上記パーフルオロカルボン酸(I)としては、例えば、F(CF<sub>2</sub>)<sub>6</sub>COONH<sub>4</sub>、F(CF<sub>2</sub>)<sub>5</sub>COONH<sub>4</sub>等が好みしい。

[0035] 上記ω-Hパーフルオロカルボン酸(II)は、下記一般式(2)

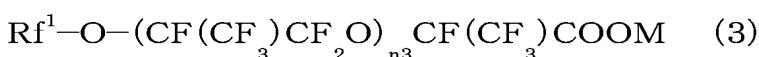


(式中、n2は、4～8の整数であり、Mは、上記定義したものである。)で表されるものである。

上記一般式(2)において、重合反応の安定性の点で、上記n2は、5又は6であることが好みしい。また、上記Mは、得られる含フッ素重合体水性分散体を加工する際、含フッ素重合体からなる粒子中に残存しにくいという点で、NH<sub>4</sub>であることが好みしい。

上記ω-Hパーフルオロカルボン酸(II)としては、例えば、H(CF<sub>2</sub>)<sub>8</sub>COOM、H(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>COOM、H(CF<sub>2</sub>)<sub>6</sub>COOM、H(CF<sub>2</sub>)<sub>5</sub>COOM(各式中、Mは、上記定義したものである。)等が好みしい。

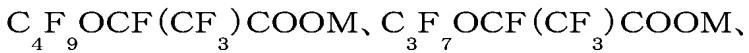
[0036] 上記パーフルオロポリエーテルカルボン酸(III)は、下記一般式(3)



(式中、Rf<sup>1</sup>は、炭素数1～5のパーフルオロアルキル基であり、n3は、0～3の整数であり、Mは、上記定義したものである。)で表されるものである。

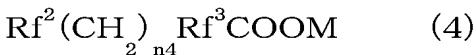
上記一般式(3)において、上記Rf<sup>1</sup>は、重合時の安定性の点で、炭素数4以下のパーフルオロアルキル基であることが好ましく、n3は、0又は1であることが好ましく、上記Mは、得られる含フッ素重合体水性分散体を加工する際、含フッ素重合体からなる粒子中に残存しにくいという点で、NH<sub>4</sub>であることが好ましい。

[0037] 上記パーフルオロポリエーテルカルボン酸(III)としては、例えば、



$\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOM}$ (各式中、Mは上記定義したものである)等が好ましく、重合時の安定性と除去効率とが共によい点で、 $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOM}$ (各式中、Mは上記定義したものである)等がより好ましい。

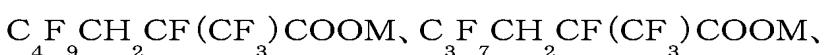
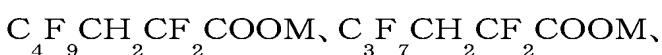
[0038] 上記パーフルオロアルキルアルキレンカルボン酸(IV)は、下記一般式(4)



(式中、Rf<sup>2</sup>は、炭素数1～5のパーフルオロアルキル基であり、Rf<sup>3</sup>は、直鎖状又は分岐状の炭素数1～3のパーフルオロアルキレン基、n4は、1～3の整数であり、Mは、上記定義したものである。)で表されるものである。

上記一般式(4)において、上記Rf<sup>2</sup>は、炭素数2以上のパーフルオロアルキル基、又は、炭素数4以下のパーフルオロアルキル基であることが好ましい。上記Rf<sup>3</sup>は、炭素数1又は2のパーフルオロアルキレン基であることが好ましく、 $-(\text{CF}_2)-$ 又は $-\text{CF}(\text{CF}_3)-$ であることがより好ましい。上記n4は、1又は2であることが好ましく、1であることがより好ましい。上記Mは、得られる含フッ素重合体水性分散体を加工する際、含フッ素重合体からなる粒子中に残存しにくいという点で、NH<sub>4</sub>であることが好ましい。

[0039] 上記パーフルオロアルキルアルキレンカルボン酸(IV)としては、例えば、



$\text{C}_{2,5}\text{F}_{5}\text{CH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{COOM}, \text{C}_{4,9}\text{F}_{9}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{COOM}, \text{C}_{3,7}\text{F}_{7}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{COOM}$ 、 $\text{C}_{2,5}\text{F}_{5}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{COOM}$ (各式中、Mは上記定義したものである)等が好ましい。

[0040] 上記パーフルオロアルコキシフルオロカルボン酸(V)は、下記一般式(5)



(式中、Rf<sup>4</sup>は、炭素数1～5のパーフルオロアルキル基であり、Y<sup>1</sup>及びY<sup>2</sup>は、同一若しくは異なって、H又はFであり、Mは、上記定義したものである。)で表されるものである。

[0041] 上記一般式(5)において、上記Rf<sup>4</sup>は、重合安定性の点で、炭素数3のパーフルオロアルキル基が好ましい。上記Mは、得られる含フッ素重合体水性分散体を加工する際、含フッ素重合体からなる粒子中に残存しにくいという点で、NH<sub>4</sub>であることが好ましい。

[0042] 上記パーフルオロアルコキシフルオロカルボン酸(V)としては、



$C_3F_7OCF_2CF_2COOM$  (各式中、Mは上記定義したものである)等が好ましい。

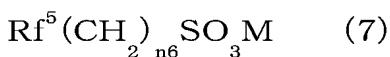
[0043] 上記パーフルオロアルキルスルホン酸(VI)は、下記一般式(6)



(式中、n5は、3～6の整数であり、Mは、上記定義したものである。)で表されるものである。

上記一般式(6)において、上記Mは、得られる含フッ素重合体水性分散体を加工する際、含フッ素重合体からなる粒子中に残存しにくいという点で、NH<sub>4</sub>であることが好ましい。

[0044] 上記パーフルオロアルキルアルキレンスルホン酸(VII)は、下記一般式(7)



(式中、Rf<sup>5</sup>は、1～5のパーフルオロアルキル基であり、n6は、1～3の整数であり、Mは、上記定義したものである。)で表されるものである。

上記一般式(7)において、上記n6は、1又は2であることが好ましく、1であることが好ましい。上記Mは、得られる含フッ素重合体水性分散体を加工する際、含フッ素重合体からなる粒子中に残存しにくい点で、NH<sub>4</sub>であることが好ましい。

[0045] 上記含フッ素アニオン界面活性剤としては、パーフルオロカルボン酸(I)、 $\omega$ -Hパーフルオロカルボン酸(II)、パーフルオロポリエーテルカルボン酸(III)、パーフルオロアルキルアルキレンカルボン酸(IV)、及び／又は、パーフルオロアルコキシフルオロカルボン酸(V)からなるものがより好ましく、パーフルオロカルボン酸(I)、 $\omega$ -Hパ-

フルオロカルボン酸(II)、及び／又は、パーフルオロポリエーテルカルボン酸(III)からなるものが更に好ましく、なかでも、そのNH<sub>4</sub>塩が特に好ましい。

[0046] 本発明の含フッ素重合体水性分散体から得られる測定用上清は、含フッ素アニオン界面活性剤が100ppm以下であるものである。

[0047] 本明細書において、上記「測定用上清」とは、本発明の含フッ素重合体水性分散体又は後述する処理前含フッ素重合体水性分散液を25°Cにて1677Gの重力加速度下に遠心分離したときに上部に生じる透明相を意味する。本明細書において、上記測定用上清は、上記特定条件下での遠心分離により得られるものである点で、後述の本発明の含フッ素重合体水性分散体の製造方法で行う濃縮操作や、処理前含フッ素重合体水性分散液の調製時に行う濃縮操作を行うことにより生じる「上澄」とは異なる概念である。上記測定用上清は、例えば、直径約35mm、長さ約100mmの遠心分離チューブを用い、30分間以上の間、上記条件下で遠心分離することにより調製することができる。

上記含フッ素アニオン界面活性剤は、上記測定用上清の50ppm以下であることが好ましく、25ppm以下であることがより好ましい。

[0048] 本明細書において、上記含フッ素アニオン界面活性剤の濃度は、既知の濃度の含フッ素アニオン界面活性剤水溶液についてHPLCを行うことにより得た含フッ素アニオン界面活性剤の濃度と、各含フッ素アニオン界面活性剤のピーク面積との関係を表す検量線に基づき、上記測定用上清についてHPLCを行うことにより得る検出線から算出して得た値である。

[0049] 本発明の含フッ素重合体水性分散体は、含フッ素アニオン界面活性剤が測定用上清の100ppm以下であるものであるので、成形加工時等、含フッ素アニオン界面活性剤による物性上の影響を受けず、そのため、含フッ素重合体粉末、含フッ素重合体成形体等の原材料として特に優れている。

[0050] 本発明の含フッ素重合体水性分散体において、上記ノニオン界面活性剤は特に限定されないが、上記ノニオン界面活性剤を構成するノニオン化合物としては、例えば、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル系ノニオン化合物、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル系ノニオン化合物等が挙げられる。上記ノニオン化合物は、通

常、アルコールに炭素数2ー3等のエポキシ化合物を付加させて得られる反応生成物であるので、主にエポキシ化合物の付加数(以下、「オキシアルキレン単位数」ということがある。)に幅がある分子の集合体として供給される。本明細書において、特に別の記載をしない場合、「ノニオン化合物」は、上記分子の集合体を意味し、「ノニオン化合物分子」は、上記分子集合体である「ノニオン化合物」を構成する個々の分子を意味する。本明細書において、「ノニオン化合物」について化学構造を言うときは、上記「ノニオン化合物」を構成する個々の「ノニオン化合物分子」の集合体として上記「ノニオン化合物分子」個々の化学構造を平均的に表すものである。本明細書において、「ノニオン化合物」及び「ノニオン化合物分子」は、化学構造特定のための説明句等を付すことがある。

[0051] 上記ポリオキシアルキレンアルキルエーテル系ノニオン化合物としては、例えば、下記一般式(i)

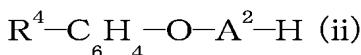


(式中、R<sup>3</sup>は、炭素数8ー18の直鎖状若しくは分岐鎖状の1級又は2級アルキル基であり、A<sup>1</sup>は、ポリオキシアルキレン鎖である。)により表される化合物が好ましい。

上記一般式(i)において、R<sup>3</sup>は、炭素数10以上のアルキル基であることが好ましく、炭素数12以上のアルキル基であることがより好ましく、炭素数16以下のアルキル基であることが好ましく、炭素数14以下のアルキル基であることがより好ましい。上記A<sup>1</sup>において、上記ポリオキシアルキレン鎖は、オキシアルキレン単位数が、5ー18であることが好ましい。上記オキシアルキレン単位としては、オキシエチレンとオキシプロピレンとからなるものであってもよいが、オキシエチレンのみからなるものが好ましい。

上記ポリオキシアルキレンアルキルエーテル系ノニオン化合物としては、R<sup>3</sup>が、分岐構造を有する炭素数10ー13のアルキル基であることが好ましく、オキシアルキレン単位数が、6ー12であるものが好ましい。

[0052] 上記ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル系ノニオン化合物としては、下記一般式(ii)



(式中、R<sup>4</sup>は、炭素数4ー12の直鎖状又は分岐鎖状の1級若しくは2級のアルキル基

であり、 $A^2$ は、ポリオキシアルキレン鎖である。)により表される化合物が好ましい。上記一般式(ii)において、 $R^4$ は、炭素数5以上のアルキル基であることが好ましく、炭素数6以上のアルキル基であることがより好ましく、炭素数10以下のアルキル基であることが好ましく、炭素数8以下のアルキル基であることがより好ましい。上記 $A^2$ において、ポリオキシアルキレン鎖は、ポリオキシアルキレン単位数が5ー18であることが好ましく、より下限は6、より好ましい上限は12である。

上記ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル系ノニオン化合物としては、例えば、トライトンX-100(商品名、Dow Chemical社製、HLB13. 5)等が好ましい。

- [0053] 上記ノニオン界面活性剤は、1種のノニオン化合物からなるものであってもよいし、2種以上のノニオン化合物からなるものであってもよい。
- [0054] 上記測定用上清は、本発明の含フッ素重合体水性分散体を流速1. 0ml／分、カラム温度40°Cの条件下に展開液としてアセトニトリル／0. 05Mリン酸水溶液(60／40容量%)を用いて高速液体クロマトグラフィー[HPLC]を行いノニオン界面活性剤を特定し得る吸収の波長にて検出したとき、検出線下の総面積( $A^0$ )と、リテンションタイム16分未満における検出線下の面積( $A^1$ )との比( $A^1/A^0$ ;本明細書中、以下、単に「比( $A^1/A^0$ )」と言うことがある)が0. 4以上であるものである。
- [0055] 上記検出線下の総面積( $A^0$ )と、リテンションタイム16分未満における検出線下の面積( $A^1$ )との比( $A^1/A^0$ )は、粘度ー温度依存性を低下する点で、0. 4以上であり、機械的安定性の点で、好ましい上限は0. 6である。
- [0056] 本明細書において、上記検出線は、縦軸に吸光度を、横軸にリテンションタイム(分)をとつて表したものである。

上記ノニオン界面活性剤を特定し得る吸収の波長としては、通常、測定対象のノニオン界面活性剤について測定される最も大きい吸収の波長を用いるが、この最も大きい吸収が含フッ素重合体水性分散体中の他の成分の吸収と重なる等の場合、他の大きい吸収の波長を用いることができる。ノニオン界面活性剤を特定し得る吸収の波長としては、例えば、ノニオン界面活性剤がベンゼン環を有するものである場合、含フッ素重合体水性分散体中の他の成分の吸収と重ならなければ、通常、252nmの紫外線を用いることができる。上記吸光度は、通常、各リテンションタイム時に溶出

されるノニオン化合物分子の溶出量が多いほど高い。

上記リテンションタイムは、ノニオン化合物分子が有する親水性及び親油性の程度に関する指標となる。上記リテンションタイムは、一般に、短いほどノニオン化合物分子の親水性が高く、長いほど親油性が高い。従って、上記特定条件にて行うHPLCを行った際「リテンションタイム16分未満」にて溶出されるノニオン化合物分子(以下、「ノニオン化合物分子(S<sup>H</sup>)」)といふことがある。)は、比較的親水性が高く、含フッ素重合体を安定に分散し、含フッ素重合体水性分散体の粘度-温度依存性を低くする効果がある。

上記「検出線下の総面積(A<sup>0</sup>)」とは、上記検出線とベースラインとの間に挟まれた部分の面積全てを意味する。

上記「検出線下の面積(A<sup>1</sup>)」とは、上記「検出線下の総面積(A<sup>0</sup>)」のうちリテンションタイム16分未満における部分の面積を意味する。

従って、上記「比(A<sup>1</sup>／A<sup>0</sup>)が0.4以上である」場合、通常、上記測定用上清における上記ノニオン化合物分子(S<sup>H</sup>)の含有量が多い。

[0057] 含フッ素重合体水性分散体は、一般に、含浸加工、重ね塗り塗装等、含フッ素重合体水性分散体を用いて成形加工を行う際に作業性が良くはじきやクラックがない均一な膜表面が得られる点で、粘度-温度依存性が低く、高温下でも粘度が低いことが好ましい。

含フッ素重合体水性分散体は、一般に、重合により得られた重合上がりの水性分散液に濃縮等の後処理を行うことにより、重合用乳化剤等として残存する含フッ素アニオン界面活性剤の濃度を低減化させたものとして得たものであつてよい。上記後処理に際し、通常、ノニオン界面活性剤に加え、水を添加する。上記低減化の際、上記後処理は、通常、含フッ素重合体からなる粒子を含む濃縮相と、含フッ素重合体からなる粒子を実質的に含まず水からなる上澄相とに分離する工程とを含むが、上記分離工程において、ノニオン化合物を構成するノニオン化合物分子のうち、親水性が高い高HLBのノニオン化合物分子が選択的に上澄相に移行し、上澄相の除去工程で除去されるので、結果として濃縮相に残存するノニオン化合物分子は、HLBが低いものである。この濃縮相を適宜希釀等により調製した水性分散液は、含フッ素アニオ

ン界面活性剤濃度が、上記測定用上清の100ppm以下となると、極端に粘度-温度依存性が高くなる。この現象は、従来の含フッ素アニオン界面活性剤含有量の比較的高い水性分散体では、問題とならなかつたものである。

一方、本発明の含フッ素重合体水性分散体から得られる上記測定用上清は、上述したように上記比( $A^1/A^0$ )が0.4以上であり、含フッ素重合体水性分散体の粘度-温度依存性を低くするノニオン化合物分子( $S^H$ )を多く含有するものであり、このような測定用上清を調製する前の本発明の含フッ素重合体水性分散体は、粘度-温度依存性が低い。

ゆえに、本発明の含フッ素重合体水性分散体は、成形加工を行う際、温度が上昇しても、粘度を低く維持することができ、作業環境が変化しても加工の再現性が容易で、はじきやクラックがない均一な膜表面を得ることができ、また機械的安定性に優れたものであるので、成形加工の材料として優れている。

本明細書において、上記「機械安定性が良い」とは、剪断、摩擦、攪拌等の応力を加えたときにも再分散不可能な凝集体を生成しにくい性質を有することを意味する。

[0058] 本発明の含フッ素重合体水性分散体において、上記ノニオン界面活性剤は、含フッ素重合体固体分の5-15質量%であることが好ましい。

上記ノニオン界面活性剤の好ましい下限は、機械的安定性の点で、含フッ素重合体固体分の7質量%であり、好ましい上限は、成形加工性の点で、含フッ素重合体固体分の12質量%である。

[0059] 本明細書において、上記ノニオン界面活性剤の濃度は、含フッ素重合体水性分散体に対し-180mmHgの圧力下で100°Cにて1時間乾燥を行い、得られる残渣に対し、示差熱-熱重量測定装置TG-DTA(セイコーRTG200)を用い示差熱-熱重量測定を行った際、25°C-380°Cでの重量減少分から算出した値である。

本明細書において、「含フッ素重合体固体分」は、含フッ素重合体水性分散体における含フッ素重合体からなる粒子全ての量に等しい概念である。

本明細書において、「含フッ素重合体固体分」は、含フッ素重合体水性分散体に対し-180mmHgの圧力下で100°Cにて1時間乾燥を行い、得られる残渣に対し示差熱-熱重量測定装置TG-DTA(セイコーRTG200)を用い示差熱-熱重量測定を

行った際、380～600°Cでの重量減少分として求められる値である。

[0060] 含フッ素重合体水性分散体は、含フッ素重合体固形分が、20～80質量%であることが好ましい。上記含フッ素重合体固形分は、上述のように、100°C、-180mmHgにて1時間乾燥して得られる残渣について示差熱-熱重量測定を行い380～600°Cでの重量減少分として求められる値である。

上記含フッ素重合体固形分の好ましい下限は、成形加工性の点で、30質量%であり、より好ましい下限は40質量%であり、更に好ましい下限は50質量%である。上記含フッ素重合体固形分の好ましい上限は、機械的安定性の点で、75質量%であり、より好ましい上限は70質量%である。

[0061] 本発明の含フッ素重合体水性分散体は、電解質濃度が0.05  $\mu$  S/cm～10mS/cmであることが好ましい。

上記電解質濃度は、粘度-温度依存性が低くなる点で、1  $\mu$  S/cm以上であることがより好ましく、10  $\mu$  S/cm以上であることが更に好ましく、機械的安定性の点で、8mS/cm以下であることがより好ましく、5mS/cm以下であることが更に好ましい。

本明細書において、上記電解質濃度は、定電流を流したときの電位差が電気伝導度と関係があることを利用した電気伝導度計、例えば、電気伝導度計CM-40(東亜電波社製)等により測定された値である。

[0062] 上記電解質としては、例えば、無機酸、有機酸、及び、無機酸又は有機酸の塩等が挙げられる。上記無機酸としては、硝酸、硫酸、塩酸等が例示され、有機酸としては、蟻酸、酢酸、蔴酸、コハク酸等が例示される。上記塩としては、ナトリウム、カリウム、アルミニウム、マグネシウム、亜鉛等との塩が挙げられる。

[0063] 本発明の含フッ素重合体水性分散体は、半導体、又は、燃料電池、リチウムイオン二次電池等の電池用接着剤に使用する場合、上記電解質濃度が500  $\mu$  S/cm以下であることが好ましく、コーティング材料として使用する場合、上記電解質濃度が0.5～5mS/cmであることが好ましい。

[0064] 本発明の含フッ素重合体水性分散体は、電解質濃度が上記範囲内にあるので、例えばコーティング組成物を作る際に添加剤との混和性に優れ、均一な表面を作ることができ、また粘度-温度依存性が低く、成形加工が容易である。

[0065] 本発明の含フッ素重合体水性分散体の製造方法は、ノニオン界面活性剤(A)を含有する処理前含フッ素重合体水性分散液にノニオン界面活性剤(B)を添加することにより上述の本発明の含フッ素重合体水性分散体を得るものである。

[0066] 上記処理前含フッ素重合体水性分散液は、後述するノニオン界面活性剤(A)を含有するものである。

[0067] 上記処理前含フッ素重合体水性分散液は、上記ノニオン界面活性剤(A)を含有するものであれば、含フッ素重合体水性分散液中の含フッ素重合体を得る重合により得られる重合上がりの水性分散液であってもよいし、上記重合上がりの水性分散液に対し、公知の方法で濃縮、希釀等の後処理を1回又は2回以上行うことにより得られた水性分散液であってもよいが、重合上がりの水性分散液に対し、濃縮操作を2回以上行うことにより得たものであることが好ましい。

[0068] 上記濃縮操作としては、限外ろ過濃縮方法、イオン交換濃縮方法、相分離濃縮方法、電気濃縮方法等の公知の方法が挙げられ、各濃縮方法は、それぞれ、公知の手順及び条件にて行うことができる。

上記濃縮操作としては、後述する含フッ素アニオン界面活性剤の除去効率がよい点で、相分離濃縮方法及び／又は電気濃縮方法が好ましく、相分離濃縮方法であることがより好ましい。

[0069] 本明細書において、上記濃縮操作を「1回」行うとは、濃縮操作を濃縮処理前における処理前含フッ素重合体水性分散液の全量分に対して行うことを意味する。例えば、濃縮処理前における処理前含フッ素重合体水性分散液が $x^1$ リットルである場合、一次濃縮対象物として $x^1$ リットル全量が上記濃縮方法を用いた濃縮操作を受けることとなる操作が1回目の濃縮操作であり、この1回目の濃縮操作により得られた濃縮物に必要に応じて水、界面活性剤等を添加し $x^2$ リットルとなった二次濃縮対象物が $x^2$ リットル全量について濃縮操作を受けることとなる操作が2回目の濃縮操作である。このように、n次濃縮対象物 $x^n$ リットルは一次濃縮対象物 $x^1$ リットルに由来するものである点で、n回目の濃縮操作においても、「濃縮操作を濃縮処理前における処理前含フッ素重合体水性分散液の全量分に対して行う」ものとする。

上記「濃縮処理前における処理前含フッ素重合体水性分散液の全量分」とは、濃縮

操作の対象が濃縮処理を全く行っていない上記「濃縮処理前における処理前含フッ素重合体水性分散液」である1回目の濃縮操作の場合、上記「処理前含フッ素重合体水性分散液」の全量そのもの、即ち、上述の一次濃縮対象物 $x^1$ リットルであり、濃縮操作の対象が(n-1)回目の濃縮操作により得られた濃縮物であるn回目の濃縮操作の場合、この濃縮物に必要に応じて水、界面活性剤等を添加して得られる量、即ち、上述のn次濃縮対象物 $x^n$ リットルである。

[0070] 上記処理前含フッ素重合体水性分散液は、上記濃縮操作を2回以上行うことにより得られるものである場合、同種の濃縮方法を繰り返し行うことにより得られたものであっても、2種以上の濃縮方法を組み合わせて行って得られたものであってもよく、連続的に濃縮操作をすることにより得られたものであってもよい。

[0071] 本発明の製造方法において、上記処理前含フッ素重合体水性分散液を25°C、1677Gの重力加速度下に30分間遠心分離することにより得られる測定用上清は、含フッ素アニオン界面活性剤が100ppm以下であるものである。  
上記含フッ素アニオン界面活性剤は、特に限定されないが、含フッ素重合体の分散力がよい点で、本発明の含フッ素重合体水性分散体に関する説明において記載したもののが好ましい。

[0072] 本発明の製造方法において、上記含フッ素アニオン界面活性剤は、水性媒体中にて含フッ素重合体を得る重合において存在させたもの、重合後に濃縮操作を行う際に添加したもの、及び／又は、濃縮操作を行ったのち添加したものであってもよい。

[0073] 上記ノニオン界面活性剤(A)は、HLBが12~14であるものである。上記ノニオン界面活性剤(A)としては、HLBが上記範囲のものであれば、特に限定されないが、上記一般式(i)により表されるポリオキシアルキレンアルキルエーテル系ノニオン化合物、上記一般式(ii)により表されるポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル系ノニオン化合物等からなるものであることが好ましい。  
本明細書において、上記HLBは、後述する実施例に記載のGriffinの算出式を用い算出した値である。

[0074] 上記ノニオン界面活性剤(A)は、通常、処理前含フッ素重合体水性分散液を調製する際の濃縮の目的、又は、含フッ素アニオン界面活性剤除去の目的で行われる限外

ろ過濃縮、イオン交換濃縮、相分離濃縮、電気濃縮等の操作を行う際に、含フッ素重合体水性分散体の安定化の目的で添加するものである。

処理前含フッ素重合体水性分散液を調製するために、限外ろ過濃縮、イオン交換濃縮又は電気濃縮を行う場合、処理前含フッ素重合体水性分散液における上記ノニオン界面活性剤(A)濃度は、処理前含フッ素重合体水性分散液に含まれる含フッ素重合体固形分100質量部に対して、1質量部以上が好ましく、2質量部以上がより好ましく、また、10質量部以下が好ましく、5質量部以下がより好ましい。

処理前含フッ素重合体水性分散液を調製するため相分離濃縮を行う場合、上記濃度は、処理前含フッ素重合体水性分散液に含まれる含フッ素重合体固形分100質量部に対して、5質量部以上が好ましく、10質量部以上がより好ましく、また、50質量部以下が好ましく、25質量部以下がより好ましい。

[0075] 本発明の含フッ素重合体水性分散体の製造方法は、上記処理前含フッ素重合体水性分散液にノニオン界面活性剤(B)を添加することよりなるものである。

[0076] 上記ノニオン界面活性剤(B)は、HLBが13～15であるものである。上記ノニオン界面活性剤(B)は、HLBが上記範囲内のものであれば特に限定されず、上記ノニオン界面活性剤(A)と同じ種類のノニオン化合物分子からなるものであってもよいし、異なる種類のノニオン化合物分子からなるものであってもよい。

上記ノニオン界面活性剤(B)としては、上記一般式(i)により表されるポリオキシアルキレンアルキルエーテル系ノニオン化合物、上記一般式(ii)により表されるポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル系ノニオン化合物等からなるものであることが好ましい。

[0077] 本発明の含フッ素重合体の製造方法において、上記ノニオン界面活性剤(B)は1回又は2回以上添加するものであってもよい。

上記ノニオン界面活性剤(B)を2回以上添加する場合、上記ノニオン界面活性剤(B)の添加と上述の濃縮操作とを交互に繰り返し行つてもよく、上述の濃縮操作において上記ノニオン界面活性剤(B)の添加を行う操作を断続的に繰り返し行つてもよいし、連続的に行ってもよい。

本発明の含フッ素重合体の製造方法における上記ノニオン界面活性剤(B)の添加

は、上述の濃縮操作を1回行う前、操作中、後のいずれの時期であってもよいし、これらの添加時期のうち何れか1つのみであってもよいし、2つ以上を組み合わせて行うものであってもよい。

[0078] 上記ノニオン界面活性剤(B)は、上記ノニオン界面活性剤(A)と上記ノニオン界面活性剤(B)との合計質量が、得られる含フッ素重合体水性分散体における含フッ素重合体固形分100質量部に対して5～15質量部となるように添加することが好ましい。

[0079] 本発明の含フッ素重合体水性分散体の製造方法において、貯蔵安定性が高く、安定に存在し、粘度-温度依存性が低い含フッ素重合体水性分散体が得られる点で、処理前含フッ素重合体水性分散液に更に電解質を添加することが好ましい。上記電解質としては、例えば、本発明の含フッ素重合体水性分散体において説明したものと同様のものを挙げることができる。上記電解質は、処理前含フッ素重合体水性分散液に1種又は2種以上添加することができる。上記電解質は、得られる含フッ素重合体水性分散体において、 $0.05 \mu \text{S}/\text{cm} \sim 10 \text{mS}/\text{cm}$ の濃度となるよう添加することが好ましい。上記電解質は、得られる含フッ素重合体水性分散体の貯蔵安定性を向上させる目的で、上記濃度が $1 \mu \text{S}/\text{cm}$ 以上となるよう添加することがより好ましく、 $10 \mu \text{S}/\text{cm}$ 以上となるよう添加することが更に好ましく、得られる含フッ素重合体水性分散体に凝集が生じるのを防ぐ目的で、 $8 \text{mS}/\text{cm}$ 以下となるよう添加することがより好ましく、 $5 \text{mS}/\text{cm}$ 以下となるよう添加することが更に好ましい。

[0080] 上記電解質の添加は、上記ノニオン界面活性剤(B)の添加前、上記ノニオン界面活性剤(B)の添加時、及び／又は、上記ノニオン界面活性剤(B)の添加後に行うものであってもよい。

[0081] 本発明の含フッ素重合体粉末は、上述の含フッ素重合体水性分散体から得られる湿潤粉末を乾燥することにより得られるものである。

[0082] 上記湿潤粉末は、通常、上述の含フッ素重合体水性分散体を凝析して得られるものである。

上記凝析は、通常、本発明の含フッ素重合体水性分散体を通常10～20質量%の含フッ素重合体固体分になるように水で希釈し、場合によってはpHを中性又はアルカリ性に調整した後、攪拌機付きの容器等を用いて激しく攪拌して行う。

上記凝析は、メタノール、アセトン等の水溶性有機化合物、硝酸カリウム、炭酸アンモニウム等の無機塩や、塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸等を凝析剤として添加しながら攪拌を行ってもよい。

上記凝析前や凝析中に、着色のための顔料や機械的性質を改良するための各種充填剤を添加することにより、共凝析によって、顔料や充填剤が均一に混合した顔料入り又は充填剤入りの含フッ素重合体ファインパウダーを得ることもできる。

上記凝析は、インラインミキサー等を使用して連続的に行ってもよい。

[0083] 上記凝析により得られた湿潤粉末の乾燥は、通常、上記湿潤粉末をあまり流動させない状態、好ましくは静置の状態を保ちながら、真空、高周波照射、熱風照射等の条件下に行う。

上記乾燥は、通常、10～250°C、好ましくは100～200°Cの乾燥温度で行う。

[0084] 本発明の含フッ素重合体粉末の平均粒子径は、通常、50～1000 μmである。上記平均粒子径の好ましい下限は、成形加工性等の点で、100 μmであり、好ましい上限は700 μmである。

本明細書において、上記含フッ素重合体粒子の平均粒子径は、走査型電子顕微鏡写真から算出した値である。

[0085] 本発明の含フッ素重合体粉末は、本発明の含フッ素重合体水性分散体より得られるものであるので、成形加工性がよく、機械的安定性等の物性に優れた含フッ素重合体成形体等の原料として有用である。

本発明の含フッ素重合体粉末は、特に、成形用として好ましく、その好適な用途としては、航空機及び自動車等の油圧系、燃料系のチューブ等が挙げられ、薬液、蒸気等のフレキシブルホース、電線被覆用途等が挙げられる。

[0086] 本発明の含フッ素重合体成形体は、上述の本発明の含フッ素重合体水性分散体、又は、本発明の含フッ素重合体粉末を用いて成形加工することにより得られるものである。

[0087] 本明細書において、上記「成形加工」としては特に限定されないが、ペレットの製造、成形品の製造、コーティング加工、含浸、又は、キャスト製膜の何れであってもよい。本発明の含フッ素重合体成形体は、ペレット、成形品、コーティング膜、含浸による被膜、又は、キャスト膜の何れであってもよい。

[0088] 上記成形加工は、それぞれ、公知の方法により適宜行うことができる。上記成形加工の方法のうち、上記ペレットの製造方法としては特に限定されず、例えば、本発明の含フッ素重合体粉末を、混練機又は押出機に投入して溶融混練することによりペレットを製造する方法等が挙げられる。上記成形品の製造方法としては特に限定されず、例えば、圧縮成形、押出成形、ペースト押出成形、射出成形等が挙げられる。

[0089] 上記コーティング加工の方法としては、被塗装物上に含フッ素重合体からなる被膜を形成する方法であれば特に限定されず、例えば、上記含フッ素重合体粉末からなる粉体塗料、又は、上記含フッ素重合体水性分散体を被塗装物に塗装する方法等が挙げられる。上記塗装の方法としては特に限定されず、例えば、吹付け塗装、浸漬塗装、はけ塗り塗装、静電塗装等が挙げられる。上記含浸の方法としては、上記含フッ素重合体水性分散体中に含浸した多孔体を乾燥し焼成する方法等が挙げられる。上記キャスト製膜の方法としては、例えば、基材上に塗布し乾燥して得られる塗布膜を、所望により、例えば水中への投入等により上記基材から剥離することよりなる方法が挙げられる。

[0090] 上記成形加工の条件は、成形加工の方法の種類、成形加工する含フッ素重合体の組成や量等に応じて、適宜設定することができる。

[0091] 本発明の含フッ素重合体成形体は、本発明の含フッ素重合体水性分散体、又は、本発明の含フッ素重合体粉末より得られるものであるので、表面特性、機械的特性等の物性に優れている。

## 発明の効果

[0092] 本発明の含フッ素重合体水性分散体は、上述の構成よりなるものであるので、粘度-温度依存性が低く、成形加工性、機械的安定性に優れ、表面特性、機械的特性がよ

い含フッ素重合体成形体を得ることができる。

本発明の含フッ素重合体水性分散体の製造方法は、上述の構成よりなるものであるので、粘度—温度依存性が低く、成形加工性、機械的安定性に優れた含フッ素重合体水性分散体を簡便に効率良く製造することができる。

本発明の含フッ素重合体粉末は、上述の構成よりなるものであるので、成形加工性に優れている。本発明の含フッ素重合体成形体は、上述の構成よりなるものであるので、表面特性、機械的特性等の物性に優れている。

### 発明を実施するための最良の形態

[0093] 本発明を実施例、比較例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例、比較例により限定されるものではない。

[0094] 各実施例、比較例で行った測定は、以下の方法により行った。

#### (1) 含フッ素重合体の平均分子量

ASTM D 1457-69に従い測定した標準比重[SSG]より換算した。

#### (2) 含フッ素重合体の平均粒子径

含フッ素重合体固形分が0.0015質量%になるように希釀した含フッ素重合体水性分散体について、単位長さに対する550nmの投射光の透過率と電子顕微鏡写真から算出される平均粒子径との検量線を作成し、測定対象である含フッ素重合体水性分散液について、上記透過率を測定し、上記検量線を基に間接的に求めた。

#### (3) 含フッ素重合体固形分

得られた含フッ素重合体水性分散体について、100°C、-180mmHgにて1時間乾燥を行い、得られる残渣に対し示差熱-熱重量測定装置TG-DTA(セイコーRTG200)を用い示差熱-熱重量測定を行った際に測定される380-600°Cでの重量減少分として求めた。

#### (4) 粘度

ブルックフィールド型粘度計(ブルックフィールド社製)を用い、ローター#2、回転数60rpmの条件で、25、30、35、40、45°Cの各温度における粘度を測定した。

#### (5) HLB値

Griffinの算出式[HLB=E/5(式中、Eは、分子中の酸化エチレンの重量%);HL

$B = (E + P) / 5$  (式中、Eは、上記定義したもの。Pは、分子中の多価アルコールの重量%) ;  $HLB = 20(1 - S / N) / 5$  (式中、Sは、エステルのケン化値。Nは、エステルを構成する脂肪酸の中和値) ]より算出した。

(6) 電解質濃度

電気伝導度計CM-40(東亜電波社製)を用いて、室温にて測定した。

(7) ノニオン界面活性剤濃度

-180mmHgで100°Cにて1時間乾燥を行い、得られる残渣に対し、示差熱-熱重量測定装置TG-DTA(セイコーRTG200)を用い示差熱-熱重量測定を行った際、25~380°Cでの重量減少分から算出した。

(8) 比( $A_1 / A_0$ )

測定対象の測定用上清におけるノニオン化合物分子の含有量について、カラム: ODS120A(トーソー)、展開液; アセトニトリル/0.05Mリン酸水溶液=60/40(容量% / 容量%)、流速; 1.0ml/分、サンプル量; 20 μL、カラム温度; 40°C、検出器; UV252nmの条件でHPLCを行い、各リテンションタイム(分)の吸光度から算出した。

(9) 含フッ素アニオン界面活性剤濃度

カラム: ODS120A(トーソー)、展開液; アセトニトリル/0.05Mリン酸水溶液=60/40(容量% / 容量%)、流速; 1.0ml/分、サンプル量; 20 μL、カラム温度; 40°C、検出器; UV210nmの条件で、10ppm、100ppm及び500ppm濃度の各含フッ素アニオン界面活性剤水溶液についてHPLCを行い、各含フッ素アニオン界面活性剤の濃度と、各含フッ素アニオン界面活性剤のピーク面積との関係より検量線を作成した。

測定対象の測定用上清における含フッ素アニオン界面活性剤量を上記HPLC条件で測定し、得られた含フッ素アニオン界面活性剤のピーク面積より上記検量線を基に決定した。なお、測定限界は5ppmである。

[0095] 実施例1

TFE/CTFE共重合体(CTFE単位0.12質量%の変性PTFE)をコアとし、TFE/PPVE共重合体(PPVE単位0.03質量%の変性PTFE)をシェルとする二層構

造のコア／シェルTFE重合体(I) (数平均分子量600万、平均一次粒子径280nm) のTFE重合体水性分散液に対し、28質量%アンモニア水0.07gを添加してpHを9に調整し、水と、ノニオン界面活性剤(A)としてトライトンX-100(Dow Chemical社製)とを各回あたり表1に記載の量で添加した後70°Cの温度で緩やかに6時間攪拌したのち、静置して2層に分離させ、そのうち上澄層を除去することよりなる操作を3回繰り返した。得られた処理前含フッ素重合体水性分散液を直径35mm、長さ100mmの遠心分離管に入れ、25°Cにて1677Gの重力加速度下に30分間遠心分離して得られた透明相(測定用上清)は、含フッ素アニオン界面活性剤(ペーフルオロオクタン酸アンモニウム[PFOA]、 $C_7H_{15}COONH_4$ )の濃度が90ppmであった。次いで、ノニオン界面活性剤(B)としてトライトンX-100を、調製後にノニオン界面活性剤の全質量がTFE重合体(I) 固形分の6.0質量%となるよう添加して、TFE重合体(I) 固形分が60質量%であるTFE重合体水性分散体を得た。更に、得られたTFE重合体水性分散体を、直径35mm、長さ100mmの遠心分離管に入れ、25°Cにて1677Gの重力加速度下に30分間遠心分離し、上部に生成した透明相を回収して、測定用上清を得た。

得られたTFE重合体水性分散体について、25~45°Cの範囲の粘度を測定し、得られたTFE重合体水性分散体の測定用上清について、ノニオン界面活性剤の含有量、含フッ素アニオン界面活性剤濃度、及び、比( $A^1/A^0$ )を測定した。

#### [0096] 実施例2

実施例1で使用したTFE重合体(I)からなるTFE重合体水性分散液に対し、28質量%アンモニア水0.07gを添加してpHを9に調整し、水と、ノニオン界面活性剤(A)としてトライトンX-100とを各回あたり表1に記載の量で添加した後70°Cの温度で緩やかに6時間攪拌したのち、静置して2層に分離させ、そのうち上澄層を除去することよりなる操作を3回繰り返した。得られた処理前含フッ素重合体水性分散液を直径35mm、長さ100mmの遠心分離管に入れ、25°Cにて1677Gの重力加速度下に30分間遠心分離して得られた透明相(測定用上清)は、含フッ素アニオン界面活性剤(ペーフルオロオクタン酸アンモニウム[PFOA]、 $C_7H_{15}COONH_4$ )の濃度が90ppmであった。次いで、ノニオン界面活性剤(B)として上記トライトンX-100を、調製後にノ

ニオノン界面活性剤の全質量がTFE重合体(I) 固形分の6.0質量%となるよう添加して、TFE重合体(I) 固形分が60質量%であるTFE重合体水性分散体を得た。得られたTFE重合体水性分散体と、調製した測定用上清について、実施例1と同様に各種測定を行った。

[0097] 比較例1

実施例1で使用したTFE重合体(I)からなるTFE重合体水性分散液に対し、28質量%アンモニア水0.07gを添加してpHを9に調整し、水と、ノニオノン界面活性剤(A)としてトライトンX-100(Dow Chemical社製)とを各回あたり表1に記載の量で添加した後70°Cの温度で緩やかに6時間攪拌したのち、静置して2層に分離させ、その後上澄層を除去することよりなる操作を3回繰り返した。得られた処理前含フッ素重合体水性分散液を直径35mm、長さ100mmの遠心分離管に入れ、25°Cにて1677Gの重力加速度下に30分間遠心分離して得られた透明相(測定用上清)は、含フッ素アニオノン界面活性剤(ペーフルオロオクタン酸アンモニウム[PFOA]、 $C_7H_{15}COONH_4$ )の濃度が150ppmであった。次いで、ノニオノン界面活性剤(B)としてトライトンX-100を、調製後にノニオノン界面活性剤の全質量がTFE重合体(I) 固形分質量の6.0質量%となるよう添加して、TFE重合体(I) 固形分が60質量%であるTFE重合体水性分散体を得た。得られたTFE重合体水性分散体と、調製した測定用上清について、実施例1と同様に各種測定を行った。

[0098] [表1]

		実施例1	実施例2	比較例1
濃縮前 水性分散液	全体質量(g)	69	69	69
	TFE重合体(I)固形分(g)	24	24	24
使用ノニオン 界面活性剤 (A)	種類	TritonX-100	TritonX-100	TritonX-100
	各回濃縮時添加割合 (対TFE重合体(I)固形分,質量%)	40	30	20
1回目濃縮	水添加量(g)	11	11	11
	ノニオン界面活性剤(A) 添加量(g)	10	7	5
	濃縮後上澄(g)	50	50	38
	濃縮相(g)	40	37	46
	上澄中の含フッ素アニオン 界面活性剤量(ppm)	682	692	627
2回目濃縮	水添加量(g)	41	44	34
	ノニオン界面活性剤(A) 添加量(g)	9	6	4
	濃縮後上澄(g)	54	49	46
	濃縮相(g)	35	38	38
	上澄中の含フッ素アニオン 界面活性剤量(ppm)	106	116	265
3回目濃縮	水添加量(g)	45	42	42
	ノニオン界面活性剤(A) 添加量(g)	9	6	4
	濃縮後上澄(g)	54	51	45
	濃縮相(g)	34	34	38
	上澄中の含フッ素アニオン 界面活性剤量(ppm)	11	14	60

・2回目濃縮、3回目濃縮の濃縮相において、水及びノニオン界面活性剤(A)の添加は、それぞれ1回目濃縮の濃縮相、2回目濃縮の濃縮相に対して行った。

[0099] 実施例1～2及び比較例1において得られた結果を表2に示す。

[0100] [表2]

TFE重合体水性分散体						TFE重合体水性分散体の測定用上清		
粘度 (cp)			TFE重合体 (1) 固形分 (質量 %)			検出線面積比 $A_1/A_0$	含フッ素アニオン 界面活性剤濃度 (ppm)	ノニオン界面活性剤 (対TFE重合体(1) 固形分、質量 %)
25°C	30°C	35°C	40°C	45°C				
実施例1	18.5	17.8	19.6	25.9	42	60	0.50	75
実施例2	20.4	21.4	26.7	45.1	74.8	60	0.55	75
比較例1	24.2	32.3	51.7	100.6	129	60	0.35	135

$A_0$ =HPLCより得られる検出線下の総面積  $A_1$ =HPLCより得られるリテンションタイム16分未満の検出線下での面積

[0101] 比較例1で得られたTFE重合体水性分散体では、25~45°Cの間で粘度が急激に増加したが、実施例1~2で得られた各TFE重合体水性分散体では、温度上昇に伴う粘度増加は比較的小さかった。

TFE重合体水性分散体の粘度-温度依存性が、濃縮時に添加したノニオン界面活

性剤(A)の濃度により異なるのは、ノニオン界面活性剤(A)の添加量が少ない場合、得られるTFE重合体水性分散体から調製される測定用上清の比(A<sup>1</sup>／A<sup>0</sup>)が0.4未満であり、ノニオン化合物分子(S<sup>H</sup>)の含有量が低いことに原因があると考えられる。

#### [0102] 実施例3

実施例1で使用したTFE重合体(I)からなるTFE重合体水性分散液に対し、28質量%アンモニア水0.07gを添加してpHを9に調整し、水と、ノニオン界面活性剤(A)としてトライトンX-100とを各回あたり表3に記載の量で添加した後70°Cの温度で緩やかに6時間攪拌したのち、静置して2層に分離させ、そのうち上澄層を除去することよりなる操作を3回繰り返した。続いて、得られた水性分散液に対し、上記ノニオン界面活性剤(A)を上記TFE重合体固体分質量の20質量%の量で添加した後70°Cの温度で緩やかに6時間攪拌することよりなる操作を1回行った。得られた処理前含フッ素重合体水性分散液を直径35mm、長さ100mmの遠心分離管に入れ、25°Cにて1677Gの重力加速度下に30分間遠心分離して得られた透明相(測定用上清)は、含フッ素アニオン界面活性剤(パーフルオロオクタン酸アンモニウム[PFOA]、C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>C<sub>4</sub>OONH<sub>4</sub>)の濃度が5ppm未満であった。更に、ノニオン界面活性剤(B)としてトライトンX-100を、調製後にノニオン界面活性剤の全質量がTFE重合体(I)固体分質量の6.9質量%となるよう添加して、TFE重合体(I)固体分が60質量%であるTFE重合体水性分散体を得た。

得られたTFE重合体水性分散体と、調製した測定用上清について、実施例1と同様の測定を行った。

#### [0103] 実施例4

実施例1で使用したTFE重合体(I)からなるTFE重合体水性分散液に対し、28質量%アンモニア水0.07gを添加してpHを9に調整し、水と、ノニオン界面活性剤(A)としてトライトンX-100とを各回あたり表3に記載の量で添加した後70°Cの温度で緩やかに6時間攪拌したのち、静置して2層に分離させ、そのうち上澄層を除去することよりなる操作を3回繰り返した。続いて、得られた水性分散液に対し、上記ノニオン界面活性剤(A)を上記TFE重合体(I)固体分の20質量%の量で添加した後70°Cの温

度で緩やかに6時間攪拌したのち、静置して2層に分離させ、そのうち上澄層を除去することよりなる操作を1回行った。得られた処理前含フッ素重合体水性分散液を直径35mm、長さ100mmの遠心分離管に入れ、25°Cにて1677Gの重力加速度下に30分間遠心分離して得られた透明相(測定用上清)は、含フッ素アニオン界面活性剤(パーフルオロオクタン酸アンモニウム[PFOA]、 $C_7H_{15}COONH_4$ )の濃度が5ppm未満であった。更に、ノニオン界面活性剤(B)としてトライトンX-102(Dow Chemical社製、HLB14.6)を、調製後にノニオン界面活性剤の全質量がTFE重合体(I)固形分質量の6.9質量%となるよう添加して、TFE重合体(I)固形分が60質量%であるTFE重合体水性分散体を得た。得られたTFE重合体水性分散体と、調製した測定用上清について、実施例1と同様の測定を行った。

[0104] 比較例2

実施例1で使用したTFE重合体(I)からなるTFE重合体水性分散液に対し、28質量%アンモニア水0.07gを添加してpHを9に調整し、水と、ノニオン界面活性剤(A)としてトライトンX-100とを各回あたり表3に記載の量で添加した後70°Cの温度で緩やかに6時間攪拌したのち、静置して2層に分離させ、そのうち上澄層を除去することよりなる操作を3回繰り返した。続いて、得られた水性分散液に対し、上記ノニオン界面活性剤(A)を上記TFE重合体(I)固形分の20質量%の量で添加した後70°Cの温度で緩やかに6時間攪拌したのち、静置して2層に分離させ、そのうち上澄層を除去することよりなる操作を1回行った。得られた処理前含フッ素重合体水性分散液を直径35mm、長さ100mmの遠心分離管に入れ、25°Cにて1677Gの重力加速度下に30分間遠心分離して得られた透明相(測定用上清)は、含フッ素アニオン界面活性剤パーフルオロオクタン酸アンモニウム[PFOA]、 $C_7H_{15}COONH_4$ )の濃度が5ppm未満であった。更に、ノニオン界面活性剤(B)としてトライトンX-114(Dow Chemical社製、HLB12.4)を、調製後にノニオン界面活性剤の全質量がTFE重合体(I)固形分質量の6.9質量%となるよう添加して、TFE重合体(I)固形分が60質量%であるTFE重合体水性分散体を得た。得られたTFE重合体水性分散体と、調製した測定用上清について、実施例1と同様の測定を行った。

[0105] 実施例3～4及び比較例2において得られた結果を表4に示す。

[0106] [表3]

		実施例3	実施例4	比較例2	比較例3
濃縮前 水性分散液	全体質量(g)	700	700	700	50
	TFE重合体(I)固体分(g)	244	244	244	17
使用ノニオン 界面活性剤 (A)	種類	TritonX-100	TritonX-100	TritonX-100	TritonX-100
	各回濃縮時添加割合 (対TFE重合体(I) 固体分,質量%)	40	40	40	20
1回目濃縮	水添加量(g)	91	91	91	8
	ノニオン界面活性剤(A) 添加量(g)	97	97	97	4
	濃縮後上澄(g)	507	507	507	28
	濃縮相(g)	378	378	378	33
	上澄中の含フッ素アニオン 界面活性剤量(ppm)	885	885	885	125
2回目濃縮	水添加量(g)	419	419	419	
	ノニオン界面活性剤(A) 添加量(g)	89	89	89	
	濃縮後上澄(g)	510	510	510	
	濃縮相(g)	372	372	372	
	上澄中の含フッ素アニオン 界面活性剤量(ppm)	110	110	110	
3回目濃縮	水添加量(g)	434	434	434	
	ノニオン界面活性剤(A) 添加量(g)	4	4	4	
	濃縮後上澄(g)	144	144	144	
	濃縮相(g)	384	384	384	
	上澄中の含フッ素アニオン 界面活性剤量(ppm)	5<	5<	5<	

・2回目濃縮、3回目濃縮の濃縮相において、水及びノニオン界面活性剤(A)の添加  
は、それぞれ1回目濃縮の濃縮相、2回目濃縮の濃縮相に対して行った。。

・表中「-」は、測定を行わなかった。

[0107] [表4]

TFE重合体水性分散体		TFE重合体水性分散体の測定用上清							
粘度(cp)		TFE重合体 (1)固形分 (質量%)		ノニオン界面活性剤濃度 (対TFE重合体(1) 固形分,質量%)					
		25°C	30°C	35°C	40°C	45°C	検出線面積比 $A_1/A_0$	含フッ素アニオン 界面活性剤濃度 (ppm)	
実施例3	25.7	22.6	19.9	16.3	19.5	60	0.45	5<	6.9
実施例4	25.3	22.5	20.4	19	17.6	60	0.58	5<	6.9
比較例2	34.5	128	219.6	337.5	491.1	60	0.30	5<	6.9

粘度については、同じサンプルを用い2回測定した。

$A_0$ =HPLCより得られる検出線下の総面積  $A_1=$ HPLCより得られるリテンションタイム16分未満の検出線下での面積

[0108] 実施例3～4で得られたTFE重合体水性分散体は、25°C～45°Cに上昇しても、粘度増加は小さかったのに対し、比較例2で得られたTFE重合体水性分散体は温度上昇に伴い、粘度が急激に増加した。実施例3～4で用いたノニオン界面活性剤(B)は、比較例2で用いたノニオン界面活性剤(B)よりもHLBが高いので、TFE重合体

水性分散体の粘度-温度依存性を低下させ、温度上昇に伴う粘度増加を抑制したものと考えられる。

[0109] 比較例3

実施例1で使用したTFE重合体水性分散液に対し、28質量%アンモニア水0.07gを添加してpHを9に調整し、水と、ノニオン界面活性剤(A)としてトライトンX-100とを表3に記載の量で添加した後70°Cの温度で緩やかに6時間攪拌したのち、静置して2層に分離させ、そのうち上澄層を除去することからなる操作を行った。得られた処理前含フッ素重合体水性分散液を直径35mm、長さ100mmの遠心分離管に入れ、25°Cにて1677Gの重力加速度下に30分間遠心分離して得られた透明相(測定用上清)は、パーフルオロオクタン酸アンモニウム[PFOA]、 $C_7H_{15}COONH_4$ の濃度が130ppmであった。続いて、ノニオン界面活性剤(B)としてトライトンX-100を、調製後にノニオン界面活性剤の全質量がTFE重合体(I)固形分質量の6.0質量%となるよう添加して、TFE重合体(I)固形分が60%であるTFE重合体水性分散体を得た。得られたTFE重合体水性分散体と、調製した測定用上清について、実施例1と同様の測定を行った。

結果を表5に示す。

[0110] [表5]

TFE重合体水性分散液		TFE重合体水性分散液の測定用上清							
粘度 (cp)		TFE重合体 (1) 固形分 (質量%)	検出線面積比 $A_1/A_0$	含フッ素アニオン 界面活性剤濃度 (ppm)					
25°C	30°C	35°C	40°C	45°C					
比較例3	22.5	22	21.6	21.2	20.6	60	0.38	130	6.0

$A_0$ =HPLCより得られる検出線下の総面積  $A_1$ =HPLCより得られるリテンションタイム16分未満の検出線下での面積

[0111] 比較例3により得られるTFE重合体水性分散液は、含フッ素アニオン界面活性剤100ppmを超えるものであり、粘度-温度依存性は低いものであったが、含フッ素アニオン界面活性剤が多く含まれていた。

### 産業上の利用可能性

[0112] 本発明の含フッ素重合体水性分散体は、上述の構成よりなるものであるので、粘度—温度依存性が低く、成形加工性、機械的安定性に優れ、表面特性、機械的特性がよい含フッ素重合体成形体を得ることができる。

本発明の含フッ素重合体水性分散体の製造方法は、上述の構成よりなるものであるので、粘度—温度依存性が低く、成形加工性に優れた含フッ素重合体水性分散体を簡便に効率良く製造することができる。

本発明の含フッ素重合体粉末は、上述の構成よりなるものであるので、成形加工性に優れている。本発明の含フッ素重合体成形体は、上述の構成よりなるものであるので、表面特性、機械的特性等の物性に優れている。

## 請求の範囲

[1] 含フッ素重合体からなる粒子が水性媒体中にノニオン界面活性剤の存在下に分散している含フッ素重合体水性分散体であって、  
前記含フッ素重合体水性分散体を25°C、1677Gの重力加速度下に30分間遠心分離することにより得られる測定用上清は、流速1.0ml/分、カラム温度40°Cの条件下に展開液としてアセトニトリル/0.05Mリン酸水溶液(60/40容量%)を用いて高速液体クロマトグラフィー[HPLC]を行い前記ノニオン界面活性剤を特定し得る吸収の波長にて検出したとき、検出線下の総面積( $A^0$ )と、リテンションタイム16分未満における検出線下の面積( $A^1$ )との比( $A^1/A^0$ )が0.4以上であり、  
前記測定用上清は、含フッ素アニオン界面活性剤が100ppm以下であるものであることを特徴とする含フッ素重合体水性分散体。

[2] ノニオン界面活性剤は、含フッ素重合体水性分散体中における含フッ素重合体固形分の5~15質量%である請求項1記載の含フッ素重合体水性分散体。

[3] 電解質濃度が0.05 μS/cm~10mS/cmである請求項1又は2記載の含フッ素重合体水性分散体。

[4] 含フッ素アニオン界面活性剤は、測定用上清の50ppm以下である請求項1、2又は3記載の含フッ素重合体水性分散体。

[5] 含フッ素アニオン界面活性剤は、測定用上清の25ppm以下である請求項1、2又は3記載の含フッ素重合体水性分散体。

[6] 含フッ素重合体は、テトラフルオロエチレン重合体である請求項1、2、3、4又は5記載の含フッ素重合体水性分散体。

[7] 含フッ素重合体は、パーフルオロ重合体である請求項1、2、3、4、5又は6記載の含フッ素重合体水性分散体。

[8] 含フッ素重合体水性分散体は、含フッ素重合体固形分が前記含フッ素重合体水性分散体の20~80質量%である請求項1、2、3、4、5、6又は7記載の含フッ素重合体水性分散体。

[9] ノニオン界面活性剤(A)を含有する処理前含フッ素重合体水性分散液にノニオン界面活性剤(B)を添加することによりなる請求項1、2、3、4、5、6、7又は8記載の含フッ

素重合体水性分散体の製造方法であって、

前記処理前含フッ素重合体水性分散液を25°C、1677Gの重力加速度下に30分間遠心分離することにより得られる測定用上清は、含フッ素アニオン界面活性剤が100ppm以下であるものであり、

前記ノニオン界面活性剤(A)は、HLBが12～14であり、

前記ノニオン界面活性剤(B)は、HLBが13～15である

ことを特徴とする含フッ素重合体水性分散体の製造方法。

- [10] 処理前含フッ素重合体水性分散液に更に電解質を添加する請求項9記載の含フッ素重合体水性分散体の製造方法。
- [11] 処理前含フッ素重合体水性分散液は、濃縮操作を2回以上行うことにより得たものである請求項9又は10記載の含フッ素重合体水性分散体の製造方法。
- [12] 含フッ素アニオン界面活性剤は、水性媒体中にて含フッ素重合体を得る重合において存在させたもの、及び／又は、重合後に濃縮操作を行ったのち添加したものである請求項9、10又は11記載の含フッ素重合体水性分散体の製造方法。
- [13] 請求項1、2、3、4、5、6、7又は8記載の含フッ素重合体水性分散体から得られる湿潤粉末を乾燥することにより得られる  
ことを特徴とする含フッ素重合体粉末。
- [14] 請求項1、2、3、4、5、6、7若しくは8記載の含フッ素重合体水性分散体又は請求項13記載の含フッ素重合体粉末を用いて成形加工を行うことにより得られる  
ことを特徴とする含フッ素重合体成形体。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP2004/018375

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl<sup>7</sup> C08F6/14, C08L27/12, C08J3/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C08F6/14, C08L27/12-27/18, C08F14/18-14/28, C08F114/18-114/28,  
C08F214/18-C08F214/28, C08F2/30, C08J3/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 6-65337 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 08 March, 1994 (08.03.94), Claims; Par. Nos. [0008], [0042] to [0043] (Family: none)	1-8
A	JP 2003-268034 A (Asahi Glass Fluoropolymers Co., Ltd.), 25 September, 2003 (25.09.03), Claims; Par. No. [0015]; examples & WO 2003/78479 A1	1-14
A	JP 11-152385 A (Asahi Glass Fluoropolymers Co., Ltd.), 08 June, 1999 (08.06.99), Claims; examples (Family: none)	1-14

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Date of the actual completion of the international search  
29 March, 2005 (29.03.05)

Date of mailing of the international search report  
12 April, 2005 (12.04.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Faxsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））  
Int. C17 C08F6/14, C08L27/12, C08J3/12

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））  
Int. C17 C08F6/14, C08L27/12-27/18, C08F14/18-14/28, C08F114/18-114/28, C08F214/18-C08F214/28, C08F2/30, C08J3/12

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2004年  
日本国登録実用新案公報 1994-2004年  
日本国実用新案登録公報 1996-2004年

## 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 6-65337 A (旭硝子株式会社) 1994. 03. 08, 特許請求の範囲、【0008】段落、【0042】～【0043】段落 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2003-268034 A (旭硝子フロロポリマーズ株式会社) 2003. 09. 25, 特許請求の範囲、【0015】段落、 実施例 & WO 2003/78479 A1	1-14

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

29. 03. 2005

## 国際調査報告の発送日

12. 4. 2005

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官（権限のある職員）

宮本 純

4 J 3041

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 11-152385 A (旭硝子フロロポリマー株式会社) 1999. 06. 08, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-14